

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008541780

WPI Acc No: 1991-045843/199107

XRAM Acc No: C91-019416

XRPX Acc No: N91-035706

Resin for electrophotographic toners with improved fixing properties -  
comprises metallated vinyl copolymer resin contg. carboxyl gps. and vinyl  
copolymer resin contg. glycidyl gps.

Patent Assignee: SEKISUI KAGAKU KOGYO KK (SEKI ); MATSUNAGA T (MATS-I)

Inventor: KOSAKA Y; MATSUNAGA T; OKUDO M; SUZUKI T; TANAKA S; MATSUNAGA T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 016

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 412712	A	19910213	EP 90308444	A	19900731	199107 B
CA 2022283	A	19910201				199116
JP 3063661	A	19910319	JP 89199549	A	19890731	199117
JP 3063662	A	19910319	JP 89199550	A	19890731	199117
JP 3063663	A	19910319	JP 89199551	A	19890731	199117
JP 3118552	A	19910521	JP 89255819	A	19890930	199126
JP 3197969	A	19910829	JP 89340467	A	19891226	199141
US 5262265	A	19931116	US 90559286	A	19900730	199347
			US 932101	A	19930108	
EP 412712	B1	19950628	EP 90308444	A	19900731	199530
DE 69020455	E	19950803	DE 620455	A	19900731	199536
			EP 90308444	A	19900731	
US 5492787	A	19960220	US 90559286	A	19900730	199613
			US 932101	A	19930108	
			US 93101785	A	19930803	
			US 95384806	A	19950206	
JP 2510291	B2	19960626	JP 89199551	A	19890731	199630
CA 2022283	C	19960730	CA 2022283	A	19900730	199641
JP 2578218	B2	19970205	JP 89255819	A	19890930	199710
JP 2578230	B2	19970205	JP 89340467	A	19891226	199710
JP 2770991	B2	19980702	JP 89199549	A	19890731	199831

Priority Applications (No Type Date): JP 89340467 A 19891226; JP 89199549 A  
19890731; JP 89199550 A 19890731; JP 89199551 A 19890731; JP 89255819 A  
19890930; JP 89100551 A 19890731

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; DE 3806595; JP 1044953; JP 1145662; JP 62194260;  
US 4426433

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 412712	A		24		
					Designated States (Regional): DE FR GB
US 5262265	A		14	G03G-009/08	Cont of application US 90559286
EP 412712	B1 E		25	G03G-009/087	
					Designated States (Regional): DE FR GB
DE 69020455	E			G03G-009/087	Based on patent EP 412712
US 5492787	A		13	C08L-033/02	Cont of application US 90559286
					Div ex application US 932101
					Cont of application US 93101785
					Div ex patent US 5262265
JP 2510291	B2		7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3063663
JP 2578218	B2		8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3118552
JP 2578230	B2		6	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3197969

JP 2770991 B2 6 G03G-009/087 Previous Publ. patent JP 3063661  
CA 2022283 C G03G-009/087

Abstract (Basic): EP 412712 A

A resin compsn. for toners comprises a resin (I) contg. carboxyl gps. and a resin (II) contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. (I) is obtd. by a reaction between a multivalent metal cpd. and copolymer (a), copolymer (a) being obtd. from a styrene type monomer, a (meth)acrylic ester monomer and a vinyl type monomer contg. carboxyl gps. (II) is copolymer (b) obtd. from a vinyl type monomer contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. and another vinyl type monomer.

USE/ADVANTAGE - Provides a resin compsn. for toners used in the development of electrostatic images in electrophotographic imaging processes. The toners posses excellent offset resistance characteristics over a wide range of fixing temps., and have, in addn. excellent fixation and blocking resistance, and are greatly improved with respect to roller fouling. The toners are able to stably retain electrical charges, permit the formation of sharp images without fog and are suitable for use in electronic copying machines employing hot roller fixing processes at both high and low roller speeds. (24pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 412712 B

A resin compsn. for toners which comprises as principal components, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups., wherein said resin (A) is obtainable by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said copolymer alpha, being obtainable from a styrene type monomer (a), a (meth)acrylic ester monomer (b), and a vinyl type monomer (c) containing carboxyl groups, and said resin (B) is copolymer beta obtainable from a vinyl type monomer (d) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups and another vinyl type monomer (e).

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5262265 A

Electrostatic images are developed by a hot roller fixing process using a toner contg. a resin compsns. consisting of (A) 100 pts. wt. resin contg. COOH obtd. by reacting (a) a multivalent metal cpd. being an acetate or an oxide of an alkaline earth or gp. 2b metal and (b) a copolymer obtd. from styrene, (meth)acrylic ester and a vinyl monomer contg. COOH and (B) 1-50 pts. wt. resin contg. (beta-Me)glycidyl and d) up to 100 wt.% of another vinyl monomer. The melt flow rate of both resins is at least 0.1g/10 min (150 deg. C, 1,200g load).

The glass transition temp. of both resins is pref. at least 40 deg. C. The mol. wt. of resin (A) is 50,000-500,000 and of resin (B) 10,000-500,000.

ADVANTAGE - The toner has good offset resistance, esp. over a wide range of temp., good fixation property and good blocking resistance. (Dwg.0/0)

US5492787 A toner used in the development of electrostatic images comprising a resin composition which provides reduced roller fouling and improved offset resistance characteristics, which composition comprises, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups,

wherein said resin (A) is obtained by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said multivalent metal compound (m) is at least one selected from the group consisting of an acetate alkaline earth metal, an oxide of an alkaline earth metal, an acetate of a Group IIB metal and an oxide of a Group IIB

metal, and said copolymer alpha being obtained from a styrene monomer (a), a (meth)acyclic ester monomer (b), and vinyl monomer (c) containing carboxyl groups, and

said resin (B) is copolymer beta obtained from a vinyl monomer (d) containing glycidyl or beta-methyl-glycidyl groups and another vinyl monomer (e), said resin (B) contained in an amount in the range of 1-50 parts by weight for every 100 parts by weight of said resin (A).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-118552

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 トナー用樹脂組成物及びトナー

⑯ 特 願 平1-255819

⑰ 出 願 平1(1989)9月30日

⑱ 発 明 者	松 永	隆 善	滋賀県大津市野郷原1丁目18番60号
⑱ 発 明 者	奥 戸	正 純	滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259番地
⑱ 発 明 者	小 坂	義 行	滋賀県甲賀郡甲西町菩提寺2093番地の315
⑲ 出 願 人	積水化学工業株式会社		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

トナー用樹脂組成物及びトナー

特許請求の範囲

1. スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシシル基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応させて得られ、残存カルボキシシル基を有する樹脂(A)、

グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)、

スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合体からなる樹脂(C)、上記樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とを主要樹脂成分として含有し、樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の分子量分布の最大ピーク分子量が0.3万~8万、樹脂(C)の分子量分布の最大ピーク分子量が10万~200万であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2. 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を含有することを特徴とするトナー。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真等において、静電荷像の現像に使用するトナー用樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いたトナーに関する。

(従来の技術)

電子写真等において、静電荷像を現像する方法として、乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散含有させたトナーと呼ばれる摩擦帯電性の微粉末現像剤が用いられる。

通常、摩擦によって帯電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離型性を有する加熱ローラーで定着される。

このようなトナーには、定着温度範囲が広く、耐オフセット性(加熱ローラーその他クリーニ

ングローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。

従来、この種のトナー用樹脂組成物及びトナーとして、例えば特開昭63-214760号公報には、カルボキシル基を有する比較的低分子量の重合体成分と比較的高分子量の重合体成分とからなり、上記低分子量の重合体成分に多価金属化合物を反応させてなる金属イオン架橋樹脂を用いる技術が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

かかる従来のトナー用樹脂組成物及びトナーは、上記した諸性能が比較的良好であるが、特に広い定着温度範囲での耐オフセット性がまだ不十分である。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、広い定着温度範囲での耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性や耐ブロッキング性を有するトナー用樹脂組成

物及びトナーを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明のトナー用樹脂組成物は、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応させて得られ、残存カルボキシル基を有する樹脂(A)と、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)と、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合体からなる樹脂(C)とを主要樹脂成分として含有し、上記樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の分子量分布の最大ピーク分子量が0.3万～8万、樹脂(C)の分子量分布の最大ピーク分子量が10万～200万であることを特徴とする。

また、本発明のトナーは、上記トナー用樹脂組成物を含有することを特徴とする。

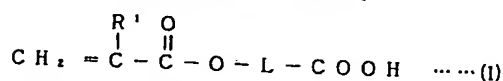
本発明において、樹脂(A)に用いるスチレン系単量体としては、スチレン、o-メチルスチ

レン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等が挙げられる。これ等の中でもスチレンが好ましい。

また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチ

ル、α-クロロアクリル酸メチル等が挙げられる。これ等の中でも、メタアクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

また、カルボキシル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、α-エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、β-メチルクロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、及び、下記的一般式で示される半エステル化合物等が挙げられる。



(ただし、(1)式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、R'は水素原子又はメチル基を表す。)

上記の半エステル化合物は、水酸基を有する(メタ)アクリル酸の誘導体と、琥珀酸、マロン酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸もしくはフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる。なお、上記ジカ

ルボン酸は、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、また酸無水物であってもよい。

このような半エステル化合物としては、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル等が挙げられる。

また、多価金属化合物の金属としては、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。これ等の金属の中でも、アルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、特にMg及びZnが好ましい。

これ等の多価金属化合物としては、弗化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、沃化物、酸化物、

水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、燐化物、ホスフィン酸塩、燐酸塩、炭酸塩、オルト珪酸塩、酢酸塩、修酸塩、メチル化物やエチル化物などの低級アルキル金属化合物等が挙げられる。これ等の中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

樹脂(A)において、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及び塊状重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により得ることができる。この場合、一般に、スチレン系単量体成分の含有率が40~95重量%、好ましくは60~90重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が4~40重量%、好ましくは10~40重量%、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分の含有率が1~20重量%、好ましくは2~10重量%となるように共重合する。

スチレン系単量体成分の含有率が40重量%よ

りも少なくなると、トナーの粉碎性が悪化することがある。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が4重量%よりも少なくなると、トナーの定着性が悪化することがある。また、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分の含有率が1重量%よりも少なくなると、多価金属化合物及び樹脂(B)との反応が不十分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。

上記共重合体に多価金属化合物を反応させるには、好ましくは共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行う。そして、その後溶剤を留去し樹脂(A)を製造する。場合によっては、共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤とともに系内に分散させておいてもよい。また、共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られた共重合体に多価金属化合物を混合し、ロールミル、ニーダー、押出機等を用いて適当な温

度で熔融混練して樹脂(A)を製造してもよい。

多価金属化合物は、カルボキシル基を有するビニル系単量体に対するモル比が0.1~1となるように使用するのが好ましい。また、反応温度は、一般に100~200℃が好ましい。

本発明において、樹脂(B)に用いるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジールエーテル等が挙げられる。

また、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と共重合させるその他のビニル系単量体としては、前記樹脂(A)に用いるスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系単量体もしくはスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との両方

を使用するのが好ましい。

樹脂(B)において、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及び塊状重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により得ることができる。この場合、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が少なくとも10重量%以上となるように共重合するのが好ましい。グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が10重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。

上記方法により得られる樹脂(A)と樹脂(B)とは、ガラス転移温度がいずれも40℃以上であるのが好ましい。ガラス転移温度がいずれも40℃よりも低い場合は、トナーの耐ブロッキング性や流動性が悪化することがある。また、樹脂

(A)と樹脂(B)との混合物の反応後の分子量分布の最大ピーク分子量は、0.3万~8万の範囲とされる。最大ピーク分子量が0.3万より小さい場合は、トナーの耐ブロッキング性や流動性が悪化することがある。一方、最大ピーク分子量が8万より大きい場合は、トナーの定着性が悪化することがあるからである。

さらに、本発明において、樹脂(C)に用いるスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、前記樹脂(A)に用いたものと同様な単量体がいられる。その中でも、スチレン系単量体としてはスチレンが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、メタアクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

樹脂(C)において、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法に

より得ることができる。この場合、スチレン系単量体成分の含有率が40~95重量%、好ましくは60~95重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が5~60重量%、好ましくは10~40重量%となるように共重合するのが好ましい。

スチレン系単量体成分の含有率が40重量%よりも少なくなると、トナーの耐ブロッキング性が悪化することがある。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が5重量%よりも少なくなると、トナーの定着性が悪化することがある。

上記方法により得られる樹脂(C)は、ガラス転移温度が40℃以上であるのが好ましい。ガラス転移温度が40℃よりも低い場合は、トナーの耐ブロッキング性や流動性が悪化することがある。また、樹脂(C)の分子量分布の最大ピーク分子量が、10万~200万の範囲とされる。最大ピーク分子量が10万より小さいと、トナーの耐オフセット性が悪化することがある。一方、最

大ピーク分子量が200万より大きいと、トナーの定着性が悪化することがあるからである。

本発明においては、上記樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とを(加熱)混合又は(加熱)混練することにより、トナー用樹脂組成物とすることができる。樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)との配合比は、残存カルボキシル基の量、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基の量によって変わるが、一般に樹脂(A)100重量部に対して樹脂(B)が1~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で、且つ樹脂(C)が1~100重量部、好ましくは10~60重量部の範囲が好ましい。

樹脂(B)の配合量が1重量部よりも少ないと樹脂(A)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、樹脂(B)の配合量が100重量部よりも多くなると、トナーの定着性が悪化することがある。また樹脂(C)の配合量が1重量部よりも少ないとトナーの耐オフセット性が悪化し、100重量部よりも多くなるとトナーの定着性が悪化



することがある。

樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とを混合又は混練するには、樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とをリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100～200℃の温度で熔融混練し、或いは樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)とを低沸点の有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を蒸発させる方法が採用される。

また、何れか二種類の樹脂混合又は混練し、これに残りの樹脂を混合又は混練してもよい。また、何れか二種類の樹脂を有機溶剤に溶解した系中で、残りの樹脂を構成する単体を重合する方法も採用される。

さらに、前記特開昭63-214760号公報の実施例に記載されているように、先ず、二段階の溶液重合方法により、樹脂(A)成分と樹脂(C)成分とからなる二山の分子量分布を有する樹脂溶液を作り、この樹脂溶液に樹脂(B)成分を溶解

して混合した後、溶剤を蒸発させる方法も採用される。かくして、本発明のトナー用樹脂組成物が製造される。

なお、本発明のトナー用樹脂組成物には、本発明の目的を達成し得る範囲内で、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂その他の添加剤が混合されていてもよい。

本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、例えば、上記樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)との微粉砕物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)と樹脂(C)との混合物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100～200

℃の温度で熔融混練し、冷却して微粉砕する。かくして、本発明のトナーが製造される。

#### (作用)

本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、構成成分として、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応(金属イオン架橋)させて得られ、残存カルボキシル基を有する比較的低分子量(樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の反応後の分子量分布の最大ピーク分子量が0.3万～8万)の樹脂(A)と、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合体からなる比較的高分子量(樹脂(C)の分子量分布の最大ピーク分子量が10万～200万)の樹脂(C)とを含有するので、前記従来のトナーと同様に良好な耐オフセット性、定着性、耐ブロッキング性及び電荷安定性を有する。

さらに、構成成分として、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量

体とその他のビニル系単量体との共重合体からなる比較的低分子量の樹脂(B)を含有しており、この樹脂(B)のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の残存カルボキシル基と加熱時に反応(架橋反応)する。それゆえ、トナーの製造過程及びトナーの使用過程で樹脂(A)と樹脂(C)との架橋反応が進行して樹脂の分子量が増大するためと推察されるが、前記従来のトナーに比べ耐オフセット性が改善される。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

尚、ガラス転移温度は差動走査熱量計(DSC)により測定した。

又、樹脂の分子量分布の最大ピーク分子量は、以下のようにしてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

#### 測定条件

温度 : 25℃

試料 : 0.2%テトラヒドロフラン溶液

溶媒流量：1.0 モル/分

#### 測定機器

カラム：島津製作所 HSGシリーズ

検出器：IR(屈折率)検出器

#### 検量線

標準ポリスチレン(PST)使用。

上記試料の有する分子重分布が、数種の単分散PST標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含されるようにする。

#### 樹脂(A)の製造例1

スチレン成分75重量%とメタクリル酸メチル成分10重量%とアクリル酸ブチル成分11重量%とメタクリル酸成分4重量%とからなる共重合体100重量部と、酸化亜鉛0.5重量部とをトルエン還流下で2時間攪拌反応させた後、トルエンを留去し、ガラス転移温度65℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-1を製造した。

#### 樹脂(A)の製造例2

スチレン成分80重量%とメタクリル酸ブチル

とメタクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、ガラス転移温度56℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-1を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例2

メタアクリル酸β-メチルグリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタアクリル酸β-メチルグリシジル成分20重量%とスチレン成分75重量%とアクリル酸ブチル成分5重量%とからなる共重合体で、ガラス転移温度59℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-2を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例3

メタクリル酸グリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分60重量%とスチレン成分35重量%とアクリル酸ブチル成分5重量%とからなる共重合体で、ガラス転移温度54℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-3を製造した。

#### 樹脂(C)の製造例1

成分15重量%とアクリル酸成分5重量%とからなる共重合体100重量部と、酸化マグネシウム0.8重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、ガラス転移温度71℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-2を製造した。

#### 樹脂(A)の製造例3

スチレン成分70重量%とメタクリル酸メチル成分11重量%とアクリル酸ブチル成分14重量%とコハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル成分5重量%とからなる共重合体100重量部と、酢酸カルシウム0.7重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量、ガラス転移温度67℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-3を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例1

メタクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸ブチルをトルエン還流下にて重合開始剤ベンゾイルパーオキシドの存在下で重合反応させた後、トルエンを留去し、メタクリル酸グリシジル成分50重量%とスチレン成分40重量%

スチレンとアクリル酸ブチルとをトルエン還流下にて重合開始剤ベンゾイルパーオキシドの存在下で重合反応させた後、トルエンを留去し、スチレン成分75重量%とアクリル酸ブチル成分25重量%とからなる共重合体で、最大ピーク分子量350,000、ガラス転移温度59℃の樹脂(C)-1を製造した。

#### 樹脂(C)の製造例2

スチレンとメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルと、製造例1と同様にして重合反応させ、スチレン成分75重量%とメタクリル酸メチル成分5重量%とアクリル酸ブチル成分20重量%とからなる共重合体で、最大ピーク分子量625,000、ガラス転移温度66℃の樹脂(C)-2を製造した。

#### 樹脂(C)の製造例3

スチレンとメタクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、スチレン成分80重量%とメタクリル酸ブチル成分20重量%とからなる共重合体で、最大ピーク分子量851,000

、ガラス転移温度68℃の樹脂(C)-3を製造した。

#### 実施例 1

樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B)-1、10重量部と樹脂(C)-1、40重量部とカーボンブラック(ダイヤブラックSH:三菱化成社製)5重量部とを170℃で10分間ロールで加熱混練し、冷却後粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して平均粒度が $11\mu\text{m}$ のトナーを製造した。なお、上記の樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B)-1、10重量部との混合物の最大ピーク分子量は、13,000であった。このトナー10gを100 $\mu\text{m}$ ピーカーに取り、60℃の恒温槽中に24時間放置し、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bix 2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。この定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを起こさずに良好に定着

する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は170℃～240℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

さらに、定着用の加熱ローラーの設定温度を170℃に設定して得られた画像について、定着性を測定した。この定着性は、画像を堅牢度試験機で擦り、これをマクベス濃度計で画像の残存率で示した。その結果、定着性は93%で良好であった。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明であった。

以上の結果をまとめて第1表に示す。なお、表の樹脂組成において、多価金属イオン(多価金属化合物)は、樹脂(A)を構成する共重合体100重量部に対する多価金属化合物の配合部数で示している。

#### 実施例 2

樹脂(A)-2、100重量部と樹脂(B)-2、50重量部と樹脂(C)-2、60重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第

1表にまとめて示す。

#### 実施例 3

樹脂(A)-3、100重量部と樹脂(B)-3、13重量部と樹脂(C)-3 25重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例 1

樹脂(A)-2、100重量部と樹脂(C)-2、60重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。この場合は、定着温度範囲が実施例1～3に比べ狭い。

(以下余白)

第1表

		実施例1			実施例2			実施例3			比較例1	
配合	樹脂の種類 樹脂の配合量 (重量部)	(A)-1 100	(B)-1 10	(C)-1 40	(A)-2 100	(B)-2 50	(C)-2 60	(A)-3 100	(B)-3 13	(C)-3 25	(A)-2 100	(C)-2 60
樹脂 の 組 成	スチレン	75	40	75	80	75	75	70	35	80	80	75
	メタクリル酸メチル	10	—	—	—	—	5	11	—	—	—	5
	アクリル酸ブチル	11	—	25	—	5	20	14	5	—	—	20
	メタクリル酸ブチル	—	10	—	15	—	—	—	—	20	15	—
	アクリル酸	—	—	—	5	—	—	—	—	—	5	—
	メタクリル酸	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	琥珀酸モノアクリロイルオキシエチル	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
	メタクリル酸グリシジル	—	50	—	—	—	—	—	60	—	—	—
	メタクリル酸β-メチルグリシジル	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—
	Mg <sup>2+</sup> (酸化マグネシウム)	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	0.8	—
	Ca <sup>2+</sup> (酢酸カルシウム)	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	—
	Zn <sup>2+</sup> (酸化亜鉛)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物 性	樹脂のガラス転移温度 (°C)	65	56	59	71	59	66	67	54	68	71	66
	最大ピーク分子量	13000		350000	11000		625000	7000		851000	11000	625000
性 能	耐ブロッキング性	良好			良好			良好			良好	
	定着温度範囲 (°C)	170 ~240			160 ~240			160 ~240			160~220	
	定着性 (%)	93			95			94			95	

## (発明の効果)

上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、残存カルボキシル基を有する特定の樹脂(A)とグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有する特定の樹脂(B)と特定の樹脂(C)とを主要樹脂成分として含有しており、それにより広い定着温度範囲での耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性及や耐ブロッキング性を有する。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明である。

したがって、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速に亘る加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 肇